

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C09K 5/04, C11D 7/50, C23G 5/028, G03C 11/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/36046 (43) Date de publication internationale: 22 juin 2000 (22.06.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP99/09798 (22) Date de dépôt international: 10 décembre 1999 (10.12.99) (30) Données relatives à la priorité: PCT/EP98/08160 12 décembre 1998 (12.12.98) EP 99200762.5 12 mars 1999 (12.03.99) EP (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue Du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DOURNEL, Pierre [FR/BE]; Rue Des Chevaliers 6, B-1050 Bruxelles (BE). BARTHELEMY, Pierre [BE/BE]; Rue Fond Du Village 23A, B-1315 Pietrebaix (BE). (74) Mandataires: JACQUES, Philippe etc.; Département de la Propriété Industrielle, Rue De Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).			(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale. "Express Mail" mailing label number EK954159041 Date of Deposit - JUNE 12, 2001 - I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Address" service under 37CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Box PCT, Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 - Carrie A. McPherson - (Typed or printed name of person mailing paper or fee) (Signature of person mailing paper or fee)

(54) Title: COMPOSITIONS COMPRISING 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROBUTANE AND USE OF SAID COMPOSITIONS

(54) Titre: COMPOSITIONS COMPRENANT DU 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROBUTANE ET UTILISATION DE CES COMPOSITIONS

(57) Abstract

The invention concerns compositions comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and more than 5 wt. % of at least a non-flammable fluorinated compound and use thereof.

(57) Abrégé

Compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et plus de 5 % en poids d'au moins un composé fluoré ininflammable et leur utilisation.

INTERNATIONAL APPLICATION -with-
Search Report

S-99/06

(5129*49)

Compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et
utilisation de ces compositions

L'invention concerne des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et leur utilisation, par exemple comme solvant notamment de séchage ou de dégraissage ou comme agent réfrigérant.

Des accords internationaux visant à protéger la couche d'ozone stratosphérique, imposent de diminuer voire arrêter progressivement l'utilisation de chlorofluorocarbures (CFC) et de hydrochlorofluorocarbures (HCFC). Ce genre de composés est utilisé entre autres, comme solvant ou comme agent réfrigérant. Le CFC-113 par exemple, est utilisé comme solvant de dégraissage ou nettoyage de surfaces. Plus récemment, le HCFC-141b a été utilisé pour ces applications. Ce dernier composé est utilisé également avec des agents tensioactifs, dans des agents de séchage. Le CFC-11 et le HCFC-123 sont utilisés par exemple comme agent réfrigérant dans des turbocompresseurs.

Il est connu d'utiliser du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) comme produit de remplacement respectueux de la couche d'ozone dans des applications en tant que solvant. L'utilisation du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane requiert cependant des précautions pour tenir compte du caractère inflammable du produit. Il a été proposé d'utiliser du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane dans des compositions avec un agent tensioactif spécifique et du pentafluoropropanol ou du tridécafluorooctanol (EP - A - 863194). Ces compositions présentent cependant l'inconvénient d'être limitées quant à la polarité des mélanges possibles. Ceci limite leur capacité à solubiliser des agents tensioactifs. De plus avec le pentafluoropropanol on doit s'attendre à une solubilité accrue dans des milieux semi-aqueux qui n'est pas acceptable pour certaines applications. Le point d'ébullition élevé des alcools fluorés utilisés conduit en outre à un enrichissement de HFC-365mfc dans la phase gazeuse qui rend les vapeurs inflammables. En conséquence, les compositions proposées ne devraient pas être utilisées dans des machines de séchage.

L'invention vise à remédier à ces problèmes.

L'invention a donc pour objet des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) et plus de 5 % en poids d'au moins un composé fluoré ininflammable sélectionné parmi les perfluorocarbures. les

hydrofluorocarbures comprenant plus de 3 atomes de carbone, les amines fluorées et les éthers fluorés.

Il a été trouvé de manière surprenante que les compositions selon l'invention présentent des bonnes propriétés quant à leur inflammabilité et de
5 bonnes propriétés techniques pour une large gamme d'applications. Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane présente l'avantage particulier d'être miscible avec les composés fluorés ininflammables et d'être compatible avec des additifs ou solvants habituellement utilisés dans des applications telles que mentionnées plus haut.

10 Par composé fluoré ininflammable ou composition ininflammable on entend désigner tout composé ou composition qui ne présente pas de point d'éclair déterminé selon la Norme ISO 1523.

Les hydrofluorocarbures (HFC) et les perfluorocarbures ininflammables utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés
15 ou cycliques et contiennent généralement 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 atomes de carbone. Parmi les hydrofluorocarbures, ceux comprenant au moins 5 atomes de carbone conviennent bien. Le 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane (HFC-43-10mee) est particulièrement préféré. Parmi les perfluorocarbures, ceux comprenant au moins 5 atomes de carbone conviennent bien. Le perfluoropentane et le
20 perfluorohexane sont préférés. On met souvent en œuvre le perfluoropentane et le perfluorohexane sous la forme de mélanges techniques d'isomères tels que commercialisés par exemple par 3M sous les dénominations respectives de PF5050 pour le perfluoropentane et PF5060 pour le perfluorohexane.

Les éthers fluorés et les amines fluorées ininflammables utilisables dans
25 les compositions selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques et contiennent généralement 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 atomes de carbone. Parmi les éthers fluorés ceux comprenant au moins 4 atomes de carbone conviennent bien. Le perfluorobutyl-méthyléther est particulièrement préféré. Parmi les amines fluorées, celles comprenant au moins 4 atomes de carbone conviennent bien. La
30 perfluorotriéthylamine est particulièrement préférée.

Généralement les composés fluorés ininflammables présentent un point d'ébullition à 101,3 kPa supérieur ou égal à 15°C. De préférence le point d'ébullition est supérieur ou égal à 20°C. Généralement le point d'ébullition est inférieur ou égal à 130°C à 101,3 kPa. Le plus souvent le point d'ébullition est
35 inférieur ou égal à 100°C. De préférence le point d'ébullition est inférieur ou égal à 85°C.

Le rapport numérique F/H (nombre d'atomes de fluor dans la molécule divisé par le nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule) des composés fluorés ininflammables est supérieur à 2. Un rapport numérique F/H supérieur ou égal à 2,5 convient bien. De préférence le rapport numérique F/H est supérieur ou égal à 3.

La quantité de composés fluorés ininflammables est supérieure à 5 % en poids par rapport au mélange constitué de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de composés fluorés ininflammables. Souvent on met en œuvre une quantité supérieure ou égale à 10 % en poids. Une quantité supérieure ou égale à 20 % en poids est préférée. Une quantité supérieure ou égale à 25 % en poids convient bien. Une quantité supérieure ou égale à 30 % en poids donne de bons résultats. De façon particulièrement préférée on emploie une quantité efficace de composé fluoré ininflammable qui rend ininflammable la composition, c'est-à-dire que la composition ne présente pas de point d'éclair déterminé selon la norme ISO 1523. Généralement, la quantité de composés fluorés ininflammables dans les compositions selon l'invention est d'au plus 90 % en poids.

Des compositions préférées selon l'invention comprennent, au titre de composé ininflammable, au moins du perfluoropentane, du perfluorohexane, du perfluorobutyl-méthyléther ou un mélange de ceux-ci. Une variante préférée des compositions selon l'invention concerne des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et au moins un perfluorocarbure dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope.

Fondamentalement, l'état thermodynamique d'un fluide est défini par quatre variables interdépendantes : la pression (P), la température (T), la composition de la phase liquide (X) et la composition de la phase gazeuse (Y). Un azéotrope vrai est un système particulier à 2 ou plusieurs composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, la composition de la phase liquide X est exactement égale à la composition de la phase gazeuse Y. Un pseudo-azéotrope est un système à 2 ou plusieurs composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, X est substantiellement égal à Y. En pratique, cela signifie que les constituants de tels systèmes azéotropiques et pseudo-azéotropiques ne peuvent pas être séparés facilement par distillation et dès lors on n'enrichit pas de composé inflammable dans la phase gazeuse.

Aux fins de la présente invention, on entend par mélange pseudo-azéotropique, un mélange de deux constituants dont le point d'ébullition (à une pression donnée) diffère du point d'ébullition de l'azéotrope vrai de 0,5°C au

maximum. Les mélanges dont le point d'ébullition diffère du point d'ébullition de l'azéotrope vrai de 0,2°C au maximum sont préférés. Les mélanges dont le point d'ébullition diffère du point d'ébullition de l'azéotrope vrai de 0,1°C au maximum sont particulièrement préférés.

5 Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le perfluoropentane forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur mélange contient environ de 50 à 87 % en poids de perfluoropentane. Les compositions binaires contenant environ de 50 à 70 % en poids de perfluoropentane sont préférées. Les compositions binaires contenant environ de 50 à 60 % en poids sont
10 particulièrement préférées. Les compositions binaires contenant environ de 65 à 80 % en poids de perfluoropentane sont également préférées. Les compositions binaires contenant environ de 70 à 78 % en poids sont particulièrement préférées. Sous une pression de 100,1 +/- 0.2 kPa, la composition binaire constituée essentiellement d'environ 26 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et
15 d'environ 74 % en poids de perfluoropentane constitue un azéotrope vrai, dont le point d'ébullition est d'environ 24.4°C.

Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le perfluorohexane forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur mélange contient environ de 20 à 60 % en poids de perfluorohexane. Les compositions binaires contenant
20 environ de 25 à 45 % en poids de perfluorohexane sont préférées. Les compositions binaires contenant environ de 32 à 42 % en poids de perfluorohexane sont particulièrement préférées. Les compositions binaires contenant environ de 35 à 40 % en poids de perfluorohexane sont tout particulièrement préférées. Sous une pression de 101,2 +/- 0.5 kPa, la
25 composition binaire constituée essentiellement d'environ 64 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'environ 36 % en poids de perfluorohexane constitue un azéotrope vrai, dont le point d'ébullition est d'environ 36.4 °C. Cette composition est tout particulièrement préférée.

L'invention concerne aussi des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, au moins un composé fluoré ininflammable et au moins un
30 solvant organique non fluoré. A titre de composé fluoré ininflammable sont préférés les composés fluorés ininflammables mentionnés plus haut.

A titre de solvant organique non fluoré conviennent bien, par exemple, les hydrocarbures, les hydrocarbures chlorés, les alcools, les esters ou cétones ou les
35 éthers.

Les hydrocarbures utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques et contiennent généralement 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de carbone. Les hydrocarbures comprenant au moins 5 atomes de carbone conviennent bien. De préférence les hydrocarbures comprennent au moins 6 atomes de carbone. Parmi les alcanes ou alcènes, les composés comprenant de 5 à 12 atomes de carbone sont préférés. Le n-hexane ou le n-heptane ou le n-octane conviennent bien. Parmi les hydrocarbures aromatiques sont préférés ceux qui comprennent au moins un substituant alkyl sur un noyau benzénique. Le toluène, le 1,2-xylène, le 1,3-xylène, le 1,4-xylène ou leurs mélanges sont tout particulièrement préférés.

Les hydrocarbures chlorés utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques et contiennent généralement 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 atomes de carbone. Les hydrocarbures chlorés comprenant 1, 2, 3 ou 4 atomes de carbone conviennent bien. De préférence, les hydrocarbures chlorés comprennent 1 ou 2 atomes de carbone. Parmi les alcanes chlorés, le dichlorométhane, le trichlorométhane et le 1,2-dichloréthane sont préférés. Parmi les alcènes chlorés le perchloréthylène et le 1,2-dichloréthylène sont préférés. Le trans-1,2-dichloréthylène est tout particulièrement préféré.

Le 1,2-dichloréthylène présente la propriété de former des mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques avec le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, ce qui peut présenter des avantages pour certaines applications. Les mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques ainsi que des mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques ternaires comprenant en outre un alcanol sont décrits dans le brevet US 5478492 au nom de la demanderesse, dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande.

Les alcools utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques et contiennent généralement 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 atomes de carbone. Les alcools comprenant 1, 2, 3, 4 ou 5 atomes de carbone conviennent bien. De préférence les alcools comprennent 1, 2, 3 ou 4 atomes de carbone. Parmi les alcanols, le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol et le tert.-butanol sont préférés. Le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et l'isobutanol donnent de bons résultats. L'isobutanol est tout particulièrement préféré.

Le méthanol présente la propriété de former des mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques avec le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, ce qui peut

présenter des avantages pour certaines applications. Les mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques contiennent de 93 à 99 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 1 à 7 % de méthanol. L'azéotrope vrai contient environ 96.2 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et environ 3.8 % en poids de méthanol.

L'éthanol présente la propriété de former des mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques avec le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, ce qui peut présenter des avantages pour certaines applications. Les mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques sont décrits dans le brevet US 5445757 au nom de la demanderesse, dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande.

Les esters utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques et contiennent généralement 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 atomes de carbone. Les esters comprenant 4, 5, 6, 7, 8 ou 9 atomes de carbone conviennent bien. De préférence les esters sont dérivés d'un acide carboxylique comprenant au moins 2 atomes de carbone. De préférence les esters sont dérivés d'un alcanol sélectionné parmi le groupe constitué de méthanol, éthanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol et tert.-butanol. L'acétate d'éthyle, le butyrate d'éthyle et le caproate d'éthyle conviennent bien.

Les cétones utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques et contiennent généralement 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 atomes de carbone. Les cétones comprenant 3, 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone conviennent bien. Parmi les cétones l'acétone, la 2-butanone, les 2- ou 3-pentanones, la méthylisobutylcétone, la diisopropylcétone, la cyclohexanone et l'acétophénone sont préférées. La méthylisobutylcétone est particulièrement préférée.

Les éthers utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques et contiennent généralement 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 atomes de carbone. Les éthers comprenant 4, 5, 6, 7, 8 ou 9 atomes de carbone conviennent bien. Parmi les éthers aliphatiques ou alicycliques, le diéthyléther, le méthyl-isopropyléther, le monométhyléther de diéthylèneglycol, le diméthyléther de diéthylèneglycol, le tétrahydrofuranne et le 1,4-dioxanne sont préférés.

Il a été trouvé que les compositions selon l'invention comprenant au moins un solvant organique non fluoré conviennent particulièrement bien pour des applications en tant que solvant de séchage ou dégraissage. Par solvant de

séchage on entend les applications dans lesquelles les compositions selon l'invention sont utilisées pour éliminer l'eau présente à la surface d'articles solides. En effet on peut atteindre une grande variété de polarités de solvants différents tout en conservant des avantages quant à l'ininflammabilité des compositions. Tout particulièrement ces compositions permettent d'atteindre des
5 bonnes propriétés de solubilisation d'agents tensioactifs requises, par exemple, pour les solvants de séchage.

On peut mettre en œuvre des solvants inflammables ou inflammables. Dans le cas d'un solvant inflammable, on préfère mettre en œuvre un solvant
10 présentant un point d'éclair supérieur ou égal à 0°C. Plus particulièrement, on préfère un point d'éclair supérieur ou égal à 10°C. Les solvants présentant un point d'éclair supérieur ou égal à 20°C sont tout particulièrement préférés.

Dans le cas d'un solvant organique non fluoré inflammable, on met de préférence en œuvre une quantité efficace de composé fluoré inflammable de
15 manière à obtenir une composition selon l'invention inflammable. Pour les solvants non fluorés inflammables, le point d'ébullition à 101,3 kPa n'est pas critique. Généralement, les solvants inflammables présentent un point d'ébullition à 101,3 kPa supérieur ou égal à 15°C. De préférence le point d'ébullition est supérieur ou égal à 20°C. Généralement, le point d'ébullition est
20 inférieur ou égal à 250°C à 101,3 kPa. Le plus souvent, le point d'ébullition est inférieur ou égal à 200°C.

Quand on met en œuvre un solvant organique non fluoré inflammable, on utilise généralement un solvant présentant un point d'ébullition supérieur ou égal à 30°C. Plus souvent, le point d'ébullition est supérieur ou égal à 40°C. De
25 préférence, le point d'ébullition est supérieur ou égal à 50°C. De façon particulièrement préférée, le point d'ébullition est supérieur ou égal à 60°C. En effet, on évite de la sorte un enrichissement de solvant organique non fluoré inflammable dans la phase gazeuse et en conséquence on évite la formation de mélanges gazeux inflammables.

30 Selon l'application visée, on peut mettre en œuvre un solvant organique non fluoré miscible ou non miscible avec l'eau. Conviennent bien par exemple pour une application séchage les solvants essentiellement non miscibles avec l'eau.

La teneur de solvant organique non fluoré dans une composition selon
35 l'invention comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, au moins un composé fluoré inflammable et au moins un solvant organique non fluoré peut être

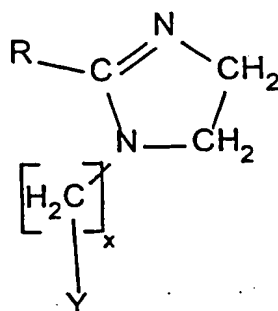
choisie en fonction de la polarité et l'inflammabilité souhaitées de la composition. Généralement cette teneur est d'au plus 20 % en poids. De préférence elle est d'au plus 10 % en poids. Lorsqu'un solvant organique non fluoré est présent, sa teneur est généralement d'au moins 1 % en poids. De préférence elle est d'au moins 2 % en poids.

Les compositions selon l'invention contiennent éventuellement un agent tensioactif. Tout agent tensioactif bien connu en soi et compatible avec les compositions selon l'invention peut être utilisé. Avantageusement on met en œuvre l'agent tensioactif avec des compositions selon l'invention comprenant au moins un solvant organique non fluoré, telles que décrites plus haut. En effet ces compositions conviennent particulièrement bien pour atteindre une bonne solubilité de l'agent tensioactif tout en conservant de bonnes propriétés quant à l'ininflammabilité des compositions.

Quelques agents tensioactifs utilisables dans les compositions selon l'invention sont décrits, par exemple dans ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., 1987, vol. A8, p. 338-350. On peut mettre en œuvre des agents tensioactifs cationiques, anioniques, non-ioniques et amphotères. On peut utiliser par exemple des acides gras, des esters gras, des alkylbenzènesulfonates, des alkanesulfonates, des sulfonates d' α -oléfine, des esters d'acides gras α -sulfonés (SES), des sulfates d'alkyle, des sulfates d'éther alkyle, des composés quaternaires d'ammonium, des éthers d'alkyle de polyéthylèneglycol, des éthers phényle de polyéthylèneglycol, les alcanolamides d'acide gras, les éthers polyglycol d'alcool gras, des copolymères-bloc d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, des alkylbétaines, des alkylsulfobétaines, des sels de tétralkylammonium d'acides mono- ou dialkylphosphoriques ou les agents tensioactifs comprenant au moins un groupement imidazoline. On peut également mettre en œuvre des agents tensioactifs tels que décrits plus haut contenant au moins un substituant fluor. Plus spécifiquement on peut mettre en œuvre des agents tensioactifs comprenant au moins une chaîne alkyle polyfluorée ou un substituant aromatique polyfluoré.

Dans des compositions selon l'invention utilisables notamment comme agent de séchage, on met en œuvre, de préférence un agent tensioactif de type imidazoline. De façon particulièrement préférée, l'imidazoline répond à la formule :

- 9 -



dans laquelle R représente une chaîne alkyle ou alcényle comprenant de 2 à 25 atomes de carbone, Y présente un groupement hydroxyle ou amino et x est un nombre entier de 1 à 20. De préférence x est de 1 à 12. De préférence la chaîne R comprend de 10 à 20 atomes de carbone. Les imidazolines dans lesquelles R représente une chaîne comprenant 11 ou 17 atomes de carbone et x est égal à 2 sont tout particulièrement préférées.

L'imidazoline peut être sous la forme de base libre ou sous la forme de sel, de préférence de mono- ou de di-carboxylate. La partie carboxylate est de préférence dérivée d'un acide gras saturé ou insaturé comprenant de 4 à 22 atomes de carbone. On préfère mettre en œuvre l'imidazoline sous forme libre ou sous forme de sel de monocarboxylate.

Convient particulièrement bien aussi un agent tensioactif de type alkylbenzènesulfonate. Souvent cet agent tensioactif comprend une chaîne alkyle comprenant de 4 à 22, de préférence de 10 à 14 atomes de carbone. Les sels de dodécylbenzènesulfonate, en particulier les sels d'une amine quaternaire, donnent de bons résultats. Le dodécylbenzènesulfonate d'isopropylammonium est particulièrement préféré.

Lorsqu'un agent tensioactif est présent dans une composition selon l'invention, sa teneur est généralement d'au moins 100 ppm (mg/kg). Souvent elle est d'au moins 500 ppm. De préférence elle est d'au moins 1000 ppm. Généralement, la teneur en agent tensioactif est d'au plus 5000 ppm. Souvent elle est d'au plus 4000 ppm, De préférence elle est d'au plus 3000 ppm. Lorsqu'on met en œuvre un agent tensioactif de type imidazoline tel que décrit plus haut, sa teneur particulièrement préférée est d'environ 2000 ppm. Le tableau ci-après reprend de manière non limitative quelques compositions préférées selon l'invention.

Tableau 1

No.	Teneur en HFC-365mfc (% en poids)	Teneur en perfluoro- hexane (% en poids)	Teneur en HFC-43-10mee (% en poids)	Teneur en HFE-7100 (% en poids)	Solvant organique non fluoré (% en poids)
1	30-60	-	40-70	-	-
2	15-45	-	-	55-85	-
3	30-49	49-60	-	-	Acétate d'éthyle 2-10
4	30-49	-	49-60	-	Acétate d'éthyle 2-10
5	25-38	-	-	60-68	Isopropanol 2-5
6	55-63	35-45	-	-	Acétate d'éthyle 2-10
7	40-50	-	-	50-60	-

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées, par exemple, dans des applications solvant, comme agent de séchage, comme solvant de dégraissage ou comme agent de fixation de toners. On peut aussi utiliser les compositions selon l'invention comme réfrigérant ou fluide caloporteur.

Un agent de séchage est mis en œuvre, par exemple, en industrie électronique, électromécanique ou éventuellement cosmétique lorsqu'on veut éliminer l'eau adsorbée sur une surface solide d'un objet après un traitement aqueux. Le traitement aqueux peut consister, par exemple en une opération de nettoyage, éventuellement en présence d'un surfactant. Généralement on immerge l'objet après le traitement aqueux dans un agent de séchage à l'état d'ébullition comprenant un agent tensioactif, puis on élimine l'agent tensioactif qui adhère à la surface de l'objet dans un bain de lavage. Les compositions selon l'invention comprenant un agent tensioactif conviennent bien pour l'opération de séchage. Les compositions selon l'invention exemptes d'agent tensioactif conviennent bien pour le bain de lavage destiné à éliminer l'agent tensioactif.

Un solvant de dégraissage est utilisé, par exemple, en industrie électronique ou électromécanique pour éliminer la graisse adsorbée notamment sur des pièces métalliques usinées avec de la graisse. Généralement, on immerge une pièce à dégraisser dans un bain de solvant de dégraissage à l'état d'ébullition. Conviennent particulièrement bien à titre de solvant de dégraissage, les

compositions selon l'invention comprenant un solvant organique non fluoré de polarité élevée, tels que les alcanols, en particulier le méthanol ou l'éthanol et/ou celles qui comprennent un hydrocarbure chloré.

5 Un agent de fixation de toner sert à fixer des particules de toner sur un support. Des particules de toner comprennent généralement un polymère et un pigment. Lors d'une impression électrophotographique, les particules sont attirées sur l'image électrostatique imprimée sur le support par des forces électrostatiques. L'agent de fixation de toner sert à ramollir le polymère, qui assure dès lors une adhésion permanente des particules sur le support. On met en
10 œuvre l'agent de fixation de toners sous la forme de vapeurs, générées habituellement par vaporisation de gouttes de solvant sur, par exemple une plaque chauffante. Conviennent bien pour cette application les compositions ininflammables selon l'invention présentant un bon pouvoir de solvant de polymère.

15 Les compositions ininflammables selon l'invention peuvent être utilisées avantageusement comme agent de séchage dans une machine de séchage ou comme agent de fixation de toner dans une imprimante laser industrielle.

Les compositions selon l'invention conviennent bien également comme
20 fluide réfrigérant, en particulier comme produit de remplacement du CFC-11 (trichlorofluorométhane) ou comme produit de remplacement du CFC-113 (1,1,2-trichlorotrifluoroéthane), notamment pour les applications avec un turbocompresseur. Les turbocompresseurs sont utilisés surtout lorsque l'on veut disposer de productions frigorifiques importantes pour des installations de conditionnement d'air par exemple ou pour l'industrie de procédés. Des
25 informations concernant l'application réfrigération, fluide caloporteur et la réfrigération avec un turbocompresseur sont contenues, par exemple, dans ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., 1988, vol. B3, p. 19-2 à 19-39. Conviennent particulièrement bien pour cette application les compositions constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'un
30 ou plusieurs composés fluorés ininflammables sélectionnés parmi le perfluorohexane, le perfluoropentane et le perfluorobutyl-méthyléther. spécialement si ces compositions sont azéotropiques ou pseudo-azéotropiques.

Conviennent bien pour l'utilisation comme produit de remplacement du CFC-11 dans les applications réfrigérant ou fluide caloporteur les compositions
35 selon l'invention comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du perfluoropentane, en particulier celles contenant ou étant constituées de 10 à

90 % en poids de HFC-365mfc et de 90 à 10 % en poids de perfluoropentane. Une composition préférée pour cette application est constituée de 25 à 30 % en poids de HFC-365mfc et de 75 à 70 % en poids de perfluoropentane. Une composition contenant de 27,0 à 27,2 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 72,8 à 73,0 % de perfluoropentane est tout particulièrement préférée.

Conviennent bien pour l'utilisation comme produit de remplacement du CFC-113 dans les applications réfrigérant ou fluide caloporteur les compositions selon l'invention comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du perfluorohexane, en particulier celles contenant ou étant constituées de 10 à 90 % en poids de HFC-365mfc et de 90 à 10 % en poids de perfluorohexane; celles comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du perfluorobutyl-méthyléther, en particulier celles contenant ou étant constituées de 10 à 90 % en poids de HFC-365mfc et de 90 à 10 % en poids de perfluorobutyl-méthyléther; et celles comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, du perfluorohexane et du perfluorobutyl-méthyléther. Une composition préférée pour cette application est constituée de 60 à 65 % en poids de HFC-365mfc et de 40 à 35 % en poids de perfluorohexane. Une composition contenant de 61,0 à 62,0 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 38,0 à 39,0 % de perfluorohexane convient particulièrement bien pour cette application. Une autre composition préférée pour cette application est constituée de 40 à 60 % en poids de HFC-365mfc et de 60 à 40 % en poids de perfluorobutyl-méthyléther.

Les exemples donnés ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemples 1 et 2

Azéotropes HFC-365mfc/perfluorohexane, HFC-365mfc/perfluoropentane.

Pour mettre en évidence l'existence de compositions azéotropiques ou pseudo-azéotropiques selon l'invention entre le 1,1,1,3,3 pentafluorobutane et le perfluoropentane ou le perfluorohexane, on a utilisé un appareillage en verre constitué d'un flacon bouilleur de 50 ml surmonté d'un condenseur à reflux. La température du liquide a été mesurée au moyen d'un thermomètre plongeant dans le flacon.

Une quantité de 1,1,1,3,3 pentafluorobutane pur déterminée avec précision a été chauffée sous une pression connue jusqu'à ébullition, puis de petites quantités de perfluorocarbure, pesées avec précision, ont été progressivement introduites dans le flacon au moyen d'une seringue, via une tubulure latérale.

La détermination des compositions pseudo-azéotropiques a été réalisée par un relevé de l'évolution de la température d'ébullition du mélange en fonction de sa composition.

5 Ces mesures ont été réalisées pour des mélanges contenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et des quantités croissantes de perfluorohexane (exemple 1), de ou de perfluoropentane (exemple 2)

La pression à laquelle les mesures ont été prises est mentionnée. L'évolution de la température d'ébullition des différentes compositions en fonction de leur teneur en perfluorocarbure, exprimée en % poids, est présentée
10 dans le tableau 2.

Tableau 2

Pression : 100,1 +/- 0,2 kPa

HFC-365mfc % en poids	Perfluoropentane PF5050 % en poids	Température °C
100.00 %	0.00 %	39.8
93.77 %	6.23 %	34
91.93 %	8.07 %	32.2
90.05 %	9.95 %	31
88.20 %	11.80 %	30
86.40 %	13.60 %	29.6
83.54 %	16.46 %	29
80.75 %	19.25 %	28.4
78.14 %	21.86 %	28
74.70 %	25.30 %	27.6
71.38 %	28.62 %	27.2
67.70 %	32.30 %	26.6
62.95 %	37.05 %	26
57.25 %	42.75 %	25.6
52.57 %	47.43 %	25.2
50.63 %	49.37 %	25.2
45.07 %	54.93 %	25
40.19 %	59.81 %	24.8
38.46 %	61.54 %	24.6
31.07 %	68.93 %	24.4
25.99 %	74.01 %	24.4

HFC-365mfc % en poids	Perfluoropentane PF5050 % en poids	Température °C
22.92 %	77.08 %	24.4
20.18 %	79.82 %	24.4
17.61 %	82.39 %	24.8
15.44 %	84.56 %	24.8
13.28 %	86.72 %	24.8
11.31 %	88.69 %	25.2
9.41 %	90.59 %	25.8
7.31 %	92.69 %	26.4
5.28 %	94.72 %	27.4
3.49 %	96.51 %	28.4
2.45 %	97.55 %	29.2
0.00 %	100.00 %	29.6

Tableau 3

Pression : 101,2 \pm 0.5 kPa

HFC-365mfc % en poids	Perfluorohexane PF5060 % en poids	Température °C
100.00 %	0.00 %	40
94.61 %	5.39 %	38.8
93.31 %	6.69 %	38.6
91.81 %	8.19 %	38.4
90.23 %	9.77 %	38
88.33 %	11.67 %	37.8
86.06 %	13.94 %	37.6
83.69 %	16.31 %	37.4
80.81 %	19.19 %	37
76.52 %	23.48 %	36.8
71.60 %	28.40 %	36.6
66.96 %	33.04 %	36.4
60.88 %	39.12 %	36.4
53.48 %	46.52 %	36.4
47.09 %	52.91 %	36.6
43.65 %	56.35 %	37

HFC-365mfc % en poids	Perfluorohexane PF5060 % en poids	Température °C
42.05 %	57.95 %	36.8
36.42 %	63.58 %	37.6
29.55 %	70.45 %	38.2
26.12 %	73.88 %	38.8
23.01 %	76.99 %	39.2
20.59 %	79.41 %	39.8
18.56 %	81.44 %	40.4
16.61 %	83.39 %	41.2
14.77 %	85.23 %	42.4
13.09 %	86.91 %	43.6
11.43 %	88.57 %	44.4
9.80 %	90.20 %	45.6
8.43 %	91.57 %	46.8
7.18 %	92.82 %	48
5.90 %	94.10 %	49.6
4.63 %	95.37 %	51.2
3.44 %	96.56 %	53.2
2.32 %	97.68 %	54.4
1.16 %	98.84 %	56.4
0.00 %	100.00 %	57.2

Les mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques HFC-365mfc/perfluorohexane ou HFC-365mfc/perfluoropentane sont ininflammables.

Exemple 3

5 On a préparé une composition selon l'invention contenant 50 parts en poids de HFC-365mfc, 50 parts en poids de perfluorohexane PF-5060 et 10 parts en poids d'acétate d'éthyle. La composition a été homogène. Elle a été soumise au test selon la norme ISO 1523. La composition n'a pas présenté de point d'éclair.

Exemple 4

10 Une composition selon l'invention contenant 40 parts en poids de HFC-365mfc, 60 parts en poids de perfluorobutyléther HFE-7100 et 5 parts en poids d'isopropanol, a été soumise au test selon la norme ISO 1523. La composition n'a pas présenté de point d'éclair.

Exemple 5

Solubilité de l'agent tensioactif IMIDAZOLINE 18NH (N-(2-aminoéthyl)-2-n-octadécylimidazoline) dans des mélanges ternaires

On a dissous 0.026g de IMIDAZOLINE 18NH dans 2 g de Xylène
5 (mélange technique d'isomères) et on a ajouté 20 g d'un mélange contenant 13 g de HFC-365mfc et 7 g de perfluorohexane. La solution homogène obtenue contient 1182ppm de IMIDAZOLINE 18NH. On a soumis cette solution à un test rapide d'inflammabilité en essayant de mettre le feu à la solution à température ambiante à l'aide d'une allumette. La solution n'a pas pris feu.

10 Exemple 6

On a procédé comme dans l'exemple 5 en remplaçant le xylène par la même quantité de toluène. La solution homogène obtenue contient 1182ppm de IMIDAZOLINE 18NH. La solution n'a pas pris feu dans le test décrit dans l'exemple 5.

15 Exemple 7

On a dissous 0.022 g de IMIDAZOLINE 18NH dans 1 g de Isobutanol et on a ajouté 20 g d'un mélange contenant 13 g de HFC-365mfc et 7 g de perfluorohexane. La solution homogène obtenue contient 1048 ppm de IMIDAZOLINE 18NH. La solution n'a pas pris feu dans le test décrit dans
20 l'exemple 5.

Exemple 8

Une plaque en PVDF de géométrie rectilinéaire avec une hauteur de 10 cm, une largeur de 2 cm et une épaisseur de 1 cm percée en direction de l'épaisseur de 20 trous de diamètre de 2 mm a été immergée dans de l'eau afin de
25 boucher tous les trous.

La plaque a été plongée pendant 15 s dans une solution de séchage à l'état d'ébullition, contenant du HFC-365mfc (65 parts en poids), du perfluorohexane PF-5060 (35 parts en poids), de l'isobutanol (5 parts en poids) et 1610 ppm de IMIDAZOLINE 18NH obtenue de manière analogue à l'exemple 5. La plaque
30 est retirée et séchée pendant 2 min à l'air. L'opération plongée/séchage est répétée 4 fois correspondant à une durée totale de plongée de 60 s. A la fin de ce traitement tous les trous étaient exempts d'eau.

Exemple 9

On a procédé comme dans l'exemple 8 en utilisant une solution de
35 séchage contenant 40 parts en poids de HFC365mfc, 60 parts en poids de perfluorobutyléther HFE-7100, 5 parts en poids d'isobutanol et 2000 ppm de

IMIDAZOLINE 18NH. Après une durée de plongée totale de 60 s, 19 sur 20 trous étaient exempts d'eau.

Exemple 10

- 5 On a procédé comme dans l'exemple 8 en utilisant une solution de séchage contenant 36.4 parts en poids de HFC365mfc, 54.5 parts en poids de perfluorobutyléther HFE-7100, 9.1 parts en poids d'isobutanol et 2500 ppm de dodécylbenzènesulfonate d'isopropylammonium. Après une durée de plongée totale de 60 s, tous les trous étaient exempts d'eau.

REVENDICATIONS

- 1 - Compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et plus de 5 % en poids d'au moins un composé fluoré ininflammable sélectionné parmi les hydrofluorocarbures comprenant plus de 3 atomes de carbone, les perfluorocarbures, les amines fluorées et les éthers fluorés.
- 2 - Compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, plus de 5 % en poids d'au moins un composé fluoré ininflammable et au moins un solvant organique non fluoré.
- 3 - Compositions selon la revendication 2 dans lesquelles le solvant organique non fluoré est sélectionné parmi les hydrocarbures, les hydrocarbures halogénés, les esters ou cétones aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, les alcools ou les éthers.
- 4 - Compositions selon la revendication 2 ou 3, dans lesquelles le solvant organique non fluoré est l'acétate d'éthyle, le 1,2-dichloréthylène, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou l'isobutanol.
- 5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et un solvant organique non fluoré dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope.
- 6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comprenant un agent tensioactif, de préférence de type imidazoline ou alkylbenzènesulfonate.
- 7 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lesquelles le composé fluoré ininflammable est le 2,3-dihydrodécafluoropentane (HFC-43-10mee), la perfluorotriéthylamine, le perfluorobutyl-méthyléther, le perfluoropentane ou le perfluorohexane.
- 8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et au moins un perfluorocarbure dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope.

- 19 -

- 9 - Composition selon la revendication 8 comprenant un mélange azéotropique ou pseudo-azéotropique, constitué essentiellement de 40 à 80 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 20 à 60 % en poids de perfluorohexane ou comprenant un mélange azéotropique ou pseudo-azéotropique constitué essentiellement de 13 à 50 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 50 à 87 % en poids de perfluoropentane

10 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans des applications solvant, agent de séchage, solvant de dégraissage, agent de fixation de toners, réfrigérant ou fluide caloporteur.

- 10 11 - Utilisation selon la revendication 10 comme produit de remplacement du CFC-11 (trichlorofluorométhane) ou comme produit de remplacement du CFC-113 (1,1,2-trichlorotrifluoroéthane).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 99/09798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K5/04 C11D7/50 C23G5/028 G03C11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C11D C23G G03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 688 431 A (MINOR BARBARA HAVILAND) 18 November 1997 (1997-11-18) column 2, line 17 - line 30 column 3, line 43 - line 47 column 10, line 14 - line 19 figure 20; examples ---	1,10
A	DE 197 25 360 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 25 June 1998 (1998-06-25) the whole document ---	1,10
A	BE 1 007 543 A (SOLVAY) 1 August 1995 (1995-08-01) the whole document ---	1,10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2000

Date of mailing of the international search report

09/03/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09798

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 30487 A (SOLVAY ; BARTHELEMY PIERRE (BE); PAULUS MIREILLE (BE); PUTTEMAN ROB) 3 October 1996 (1996-10-03) claims; example 1 ----	1-4, 6, 10
A	EP 0 863 194 A (ATOCHM ELF SA) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application the whole document ----	1, 10, 11
A	EP 0 784 238 A (SOLVAY) 16 July 1997 (1997-07-16) claims 1-6; examples ----	1-4, 10, 11
A	EP 0 851 016 A (AEROSPATIALE ; ATOCHM ELF SA (FR)) 1 July 1998 (1998-07-01) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09798

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5688431 A	18-11-1997	US 5654264 A US 5562855 A CA 2197553 A EP 0783554 A JP 10506889 T WO 9610061 A	05-08-1997 08-10-1996 04-04-1996 16-07-1997 07-07-1998 04-04-1997
DE 19725360 A	25-06-1998	WO 9827145 A EP 0946630 A	25-06-1998 06-10-1999
BE 1007543 A	01-08-1995	NONE	
WO 9630487 A	03-10-1996	FR 2732356 A AU 5272896 A CA 2214844 A EP 0817830 A JP 11503066 T US 5948174 A	04-10-1996 16-10-1996 03-10-1996 14-01-1998 23-03-1999 07-09-1999
EP 0863194 A	09-09-1998	FR 2760463 A AU 5640098 A CN 1199765 A JP 10249104 A	11-09-1998 10-09-1998 25-11-1998 22-09-1998
EP 0784238 A	16-07-1997	BE 1009964 A AU 7654596 A CA 2195232 A JP 9197723 A US 5714298 A	04-11-1997 24-07-1997 16-07-1997 31-07-1997 03-02-1998
EP 0851016 A	01-07-1998	FR 2757871 A CA 2225789 A JP 10195424 A US 5973055 A	03-07-1998 27-06-1998 28-07-1998 26-10-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: e Internationale No

PCT/EP 99/09798

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09K5/04 C1107/50 C23G5/028 G03C11/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09K C11D C23G G03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 688 431 A (MINOR BARBARA HAVILAND) 18 novembre 1997 (1997-11-18) colonne 2, ligne 17 - ligne 30 colonne 3, ligne 43 - ligne 47 colonne 10, ligne 14 - ligne 19 figure 20; exemples ---	1,10
A	DE 197 25 360 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 25 juin 1998 (1998-06-25) le document en entier ---	1,10
A	BE 1 007 543 A (SOLVAY) 1 août 1995 (1995-08-01) le document en entier ---	1,10
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 mars 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Puetz, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der ie Internationale No

PCT/EP 99/09798

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 30487 A (SOLVAY ; BARTHELEMY PIERRE (BE); PAULUS MIREILLE (BE); PUTTEMAN ROB) 3 octobre 1996 (1996-10-03) revendications; exemple 1 ---	1-4,6,10
A	EP 0 863 194 A (ATOCHM ELF SA) 9 septembre 1998 (1998-09-09) cité dans la demande le document en entier ---	1,10,11
A	EP 0 784 238 A (SOLVAY) 16 juillet 1997 (1997-07-16) revendications 1-6; exemples ---	1-4,10, 11
A	EP 0 851 016 A (AEROSPATIALE ; ATOCHM ELF SA (FR)) 1 juillet 1998 (1998-07-01) le document en entier -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: Je Internationale No

PCT/EP 99/09798

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5688431 A	18-11-1997	US 5654264 A	05-08-1997
		US 5562855 A	08-10-1996
		CA 2197553 A	04-04-1996
		EP 0783554 A	16-07-1997
		JP 10506889 T	07-07-1998
		WO 9610061 A	04-04-1997
DE 19725360 A	25-06-1998	WO 9827145 A	25-06-1998
		EP 0946630 A	06-10-1999
BE 1007543 A	01-08-1995	AUCUN	
WO 9630487 A	03-10-1996	FR 2732356 A	04-10-1996
		AU 5272896 A	16-10-1996
		CA 2214844 A	03-10-1996
		EP 0817830 A	14-01-1998
		JP 11503066 T	23-03-1999
		US 5948174 A	07-09-1999
EP 0863194 A	09-09-1998	FR 2760463 A	11-09-1998
		AU 5640098 A	10-09-1998
		CN 1199765 A	25-11-1998
		JP 10249104 A	22-09-1998
EP 0784238 A	16-07-1997	BE 1009964 A	04-11-1997
		AU 7654596 A	24-07-1997
		CA 2195232 A	16-07-1997
		JP 9197723 A	31-07-1997
		US 5714298 A	03-02-1998
EP 0851016 A	01-07-1998	FR 2757871 A	03-07-1998
		CA 2225789 A	27-06-1998
		JP 10195424 A	28-07-1998
		US 5973055 A	26-10-1999

Preliminary amendment :

The following modifications of the specification, which were introduced during the Interational Phase according to Art. 34 PCT should be inserted into the text of the specification :

On p.4 after line 13 insert :

« Halogenated hydrocarbons, and aliphatic, alicyclic or aromatic esters or ketones are also suitable as non-fluoro organic solvent. »

On p.6 after line 37 insert :

« Particular examples of the compositions according to the invention comprise 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and a non-fluoro organic solvent in proportions in which they form an azeotrope or a pseudo-azeotrope. »

These modifications were made in order to bring the specification into conformity with claims 3 and 5.

CLAIMS

1. A composition comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and more than 5% by weight of at least one non-flammable fluoro compound presenting no flash point according to standard Iso 1523, selected from hydrofluorocarbons comprising at least 5 carbon atoms, perfluorocarbons, fluoroamines and fluoro ethers.
2. The composition according to Claim 1 comprising in addition at least one non-fluoro organic solvent.
3. The composition according to Claim 2, in which the non-fluoro organic solvent is selected from hydrocarbons, halohydrocarbons, aliphatic, alicyclic or aromatic esters or ketones, and alcohols or ethers.
4. The composition according to Claim 3, in which the non-fluoro organic solvent is ethyl acetate, 1,2-dichloroethylene, methanol, ethanol, isopropanol or isobutanol.
5. The composition according to Claim 2, comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and the non-fluoro organic solvent in proportions in which they form an azeotrope or a pseudo-azeotrope.
6. The composition according to Claim 1, comprising a surfactant, preferably of imidazoline or alkylbenzenesulphonate type.
7. The composition according to any one of Claims 1 to 6, in which the non-flammable fluoro compound is selected from 2,3-dihydrodecafluoropentane (HFC-43-10mee), perfluorotriethylamine, perfluorobutyl methyl ether, perfluoropentane and perfluorohexane.
8. The composition according to Claim 1, comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and at least one perfluorocarbon in proportions in which they form an azeotrope or a pseudo-azeotrope.
9. The composition according to Claim 8, comprising an azeotropic or pseudo-azeotropic mixture consisting essentially of from 40 to 80% by weight of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and from 20 to 60% by weight of perfluorohexane, or comprising an azeotropic or pseudo-azeotropic mixture consisting essentially of from 13 to 50% by weight of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and from 50 to 87% by weight of perfluoropentane.

10. A method selected from a method involving use of a solvent, a method for drying, a method for degreasing, a method for fixing a toner, a method for refrigerating, a method for exchanging heat, wherein a composition according to any one of Claims 1 to 4 is used.

11. The method according to Claim 10, wherein the composition is used as a product to replace a chlorofluorocarbon selected from CFC-11 (trichlorofluoromethane) and CFC-113 (1,1,2-trichlorotrifluoroethane).

Case S 99/06

Amendments under Article ~~19~~ 34

compositions containing from 32 to 42% by weight approximately of perfluoro-
hexane are particularly preferred. Binary compositions containing from 35 to 40%
by weight approximately of perfluorohexane are most particularly preferred. At a
pressure of 101.2 ± 0.5 kPa, the binary composition consisting essentially of about
5 64% by weight of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and about 36% by weight of
perfluorohexane constitutes a true azeotrope whose boiling point is about 36.4°C.
This composition is most particularly preferred.

The invention also relates to compositions comprising 1,1,1,3,3-penta-
fluorobutane, at least one non-flammable fluoro compound and at least one
10 non-fluoro organic solvent. The non-flammable fluoro compounds mentioned above
are preferred as non-flammable fluoro compounds.

Non-fluoro organic solvents which are suitable for use, for example, are
hydrocarbons, chlorohydrocarbons, alcohols, esters, ketones or ethers.

Halogenated hydrocarbons, and aliphatic, alicyclic or aromatic esters or
ketones are also suitable as non-fluoro organic solvent.

The hydrocarbons which can be used in the compositions according to
the invention may be linear, branched or cyclic and generally contain 3, 4, 5, 6, 7, 8,
9, 10, 11 or 12 carbon atoms. Hydrocarbons comprising at least 5 carbon atoms are
suitable for use. The hydrocarbons preferably comprise at least 6 carbon atoms.

20 Among the alkanes or alkenes, compounds comprising from 5 to 12 carbon atoms
are preferred. n-Hexane, n-heptane and n-octane are suitable for use. Among the
aromatic hydrocarbons which are preferred are those comprising at least one alkyl
substituent on a benzene ring. Toluene, 1,2-xylene, 1,3-xylene, 1,4-xylene or
mixtures thereof are most particularly preferred.

25 The chlorohydrocarbons which can be used in the compositions
according to the invention may be linear, branched or cyclic and generally contain 1,
2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 or 10 carbon atoms. Chlorohydrocarbons comprising 1, 2, 3 or
4 carbon atoms are suitable for use. The chlorohydrocarbons preferably comprise 1
or 2 carbon atoms. Among the chloroalkanes, dichloromethane, trichloromethane
30 and 1,2-dichloroethane are preferred. Among the chloroalkenes, perchloroethylene
and 1,2-dichloroethylene are preferred. trans-1,2-Dichloroethylene is most
particularly preferred.

1,2-Dichloroethylene has the property of forming azeotropic or pseudo-
azeotropic mixtures with 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, which can have advantages
35 for certain applications. Azeotropic or pseudo-azeotropic mixtures as well as
ternary azeotropic or pseudo-azeotropic mixtures also comprising an alkanol are
described in US patent 5 478 492 in the name of the Applicant, the content of which
is incorporated by reference into the present patent application.

teol
mond.
Art. 34 { 15

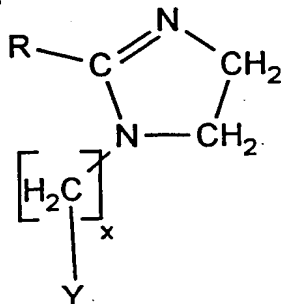
weight. When a non-fluoro organic solvent is present, its content is generally at least 1% by weight. Preferably, it is at least 2% by weight.

Particular examples of the compositions according to the invention comprise 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and a non-fluoro organic solvent in proportions in which they form an azeotrope or a pseudo-azeotrope.

5 The compositions according to the invention optionally contain a surfactant. Any surfactant which is well known per se and which is compatible with the compositions according to the invention can be used. Advantageously, the surfactant is used with compositions according to the invention comprising at least one non-fluoro organic solvent, as described above. The reason for this is that these compositions are particularly suitable for achieving a good solubility of the surfactant while at the same time retaining good properties as regards the non-flammability of the compositions.

10 A number of surfactants which can be used in the compositions according to the invention are described, for example, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, 1987, vol. A8, pp. 338-350. Cationic, anionic, nonionic and amphoteric surfactants can be used. It is possible, for example, to use fatty acids, fatty esters, alkylbenzenesulphonates, alkanesulphonates, α -olefin sulphonates, α -sulphonated fatty acid esters (SES), alkyl sulphates, alkyl ether sulphates, quaternary ammonium compounds, polyethylene glycol alkyl ethers, polyethylene glycol phenyl ethers, fatty acid alkanolamides, polyglycol fatty alkyl ethers, ethylene oxide and propylene oxide block copolymers, alkylbetaines, alkylsulphobetaines, tetraalkylammonium salts of mono- or dialkylphosphoric acids or surfactants comprising at least one imidazoline group. It is also possible to use surfactants such as those described above containing at least one fluorine substituent. More specifically, surfactants comprising at least one polyfluoro alkyl chain or a polyfluoro aromatic substituent can be used.

25 In compositions according to the invention which can be used, in particular, as drying agents, a surfactant of imidazoline type is preferably used. In a particularly preferred manner, the imidazoline corresponds to the formula:



CLAIMS

1. Compositions comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and more than 5% by weight of at least one non-flammable fluoro compound selected from
5 hydrofluorocarbons comprising at least 5 carbon atoms, perfluorocarbons, fluoroamines and fluoro ethers.
2. Compositions according to Claim 1, comprising in addition at least one non-fluoro organic solvent.
3. Compositions according to Claim 2, in which the non-fluoro organic solvent
10 is selected from hydrocarbons, halohydrocarbons, aliphatic, alicyclic or aromatic esters or ketones, and alcohols or ethers.
4. Compositions according to Claim 2 or 3, in which the non-fluoro organic solvent is ethyl acetate, 1,2-dichloroethylene, methanol, ethanol, isopropanol or isobutanol.
- 15 5. Compositions according to any one of Claims 2 to 4, comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and a non-fluoro organic solvent in proportions in which they form an azeotrope or a pseudo-azeotrope.
6. Compositions according to any one of Claims 1 to 5, comprising a surfactant, preferably of imidazoline or alkylbenzenesulphonate type.
- 20 7. Compositions according to any one of Claims 1 to 6, in which the non-flammable fluoro compound is 2,3-dihydrodecafluoropentane (HFC-43-10mee), perfluorotriethylamine, perfluorobutyl methyl ether, perfluoropentane or perfluorohexane.
8. Compositions according to any one of Claims 1 to 7, comprising
25 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and at least one perfluorocarbon in proportions in which they form an azeotrope or a pseudo-azeotrope.
9. Composition according to Claim 8, comprising an azeotropic or pseudo-azeotropic mixture consisting essentially of from 40 to 80% by weight of
1,1,1,3,3-pentafluorobutane and from 20 to 60% by weight of perfluorohexane, or
30 comprising an azeotropic or pseudo-azeotropic mixture consisting essentially of from 13 to 50% by weight of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and from 50 to 87% by weight of perfluoropentane.

10. Use of the compositions according to any one of Claims 1 to 9, in applications as solvents, drying agents, degreasing solvents, toner-fixing agents, refrigerants or heat-exchange fluids.
11. Use according to Claim 10, as a product to replace CFC-11
5 (trichlorofluoromethane) or as a product to replace CFC-113 (1,1,2-trichlorotrifluoroethane).



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire. S 99/06	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP99/09798	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10/12/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 12/12/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09K5/04		
Déposant SOLVAY (SOCIETE ANONYME) et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent 6 feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input checked="" type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 		

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 11/07/2000	Date d'achèvement du présent rapport 06.04.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Gerber, M N° de téléphone +49 89 2399 8528 

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/EP99/09798

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-3,5-7,9-17 version initiale
4,4a,8,8a reçue(s) avec télécopie du 01/12/2000

Revendications, N°:

1-11 reçue(s) avec télécopie du 01/12/2000

2. En ce qui concerne la langue, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP99/09798

- ☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-11
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-11
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-11
	Non : Revendications

**2. Citations et explications
voir feuille séparée**

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US-A-5 688 431 (MINOR BARBARA HAVILAND) 18 novembre 1997

D2: DE 197 25 360 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 25 juin 1998

1. Nouveauté

1.1. L'objet des revendications 1-11 est réputé nouveau par rapport à l'art antérieur disponible (Article 33(2) PCT).

D1, qui est considéré comme l'art antérieur le plus proche, décrit des compositions réfrigérantes à base d'octafluorobutane et d'un composé de formule $C_aF_bH_{2a+2-b}$, où $a = 3$ ou 4 et $b = 1$ à 8 . Les compositions de D1 peuvent notamment prendre la forme d'un mélange de 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutane (HFC-338pcc) et de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) (colonne 3, lignes 43-47, revendication 1(c)). Des composition azéotropiques ou pseudo-azéotropiques binaires peuvent être obtenues à partir de ces composés dans les proportions suivantes (c. 4, l. 5-9): 37,4 % en poids de HFC-338pcc et 62,6 % en poids de HFC-365mfc à 25°C (exemple 1). D'autres composés, comme par exemple des hydrocarbures aliphatiques, des alcanes d'hydrocarbures fluorés, des propanes fluorés, des esters d'hydrocarbures, des hydrocarbures chlorés et fluorés, des hydrocarbures fluorés, des hydrocarbures chlorés, des chlorocarbones et des composés perfluorés, ainsi que différents additifs, notamment un tensio-actif, peuvent être ajouté à ces compositions (colonne 14, lignes 38-56). Ces compositions trouvent une utilisation en tant que solvant de dégraissage, fluide caloporteur ou agent de séchage (colonne 2, lignes 17-30).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 par le nombre d'atomes de carbone de l'hydrofluorocarbure qu'on adjoint à la composition.

2. Activité inventive

2.1. Une activité inventive peut être reconnue pour l'objet des **revendications 1-9** (Article 33(3) PCT).

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme étant de trouver d'autres composés fluorés ininflammables constituant une alternative aux octafluorobutanes dans les compositions à base de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

La solution proposée dans la **revendication 1** de la présente demande, consistant à utiliser un hydrofluorocarbure comprenant au moins 5 atomes de carbone, est considérée comme inventive (Article 33(3) PCT) pour les raisons suivantes.

L'utilisation d'un hydrofluorocarbure avec du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane est bien connue de la personne du métier. Toutefois, les hydrofluorocarbures de D1 ne contiennent au maximum que 4 atomes de carbone alors que dans D2, ce sont des hydrofluorocarbures possédant de 2 à 3 atomes de carbone qui sont ajoutés au 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Les enseignements de ces documents, pris seuls ou combinés, n'inciteraient donc pas la personne du métier à remplacer l'octafluorobutane de D1 par un hydrofluorocarbure ayant au moins 5 atomes de carbone, et implique donc une activité inventive (Article 33(3) PCT).

L'objet des **revendications dépendantes 2-9** est donc également considéré comme inventif.

2.2. L'utilisation des compositions selon les revendications 1-9, objet des **revendications 10 et 11**, est donc également inventive (Article 33(3) PCT).

3. Application industrielle

L'objet des **revendications 1-11** est susceptible d'application industrielle (Article 34(4) a) i) PCT).

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1 et D2, et ne cite pas ces documents.

Concernant le point VIII**Observations relatives à la demande internationale**

1. La définition de la composition azéotrope par le résultat recherché, comme c'est le cas dans les revendications 5 et 8, n'est pas acceptable (Article 6 PCT). En effet, le champ défini par les revendications doit être aussi précis que l'invention le permet, c'est-à-dire que les proportions de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de solvant organique non fluoré ou de perfluorocarbure nécessaires à la formation d'un azéotrope ou d'un pseudo-azéotrope doivent impérativement figurer dans lesdites revendications (Directives III-4.7. PCT).

Par contre, la revendication 9 contient une définition suffisamment précise de compositions azéotropiques obtenues à partir de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de perfluoro-carbures.

2. Il convient de remarquer que l'utilisation d'expressions telles que "...dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande" à la page 5, lignes 25-26, et à la page 6, lignes 10-11, n'est pas autorisée dans tous les pays contractants. Lors du passage à la phase régionale/nationale, cette expression devrait donc être supprimée.

maximum. Les mélanges dont le point d'ébullition diffère du point d'ébullition de l'azéotrope vrai de 0,2°C au maximum sont préférés. Les mélanges dont le point d'ébullition diffère du point d'ébullition de l'azéotrope vrai de 0,1°C au maximum sont particulièrement préférés.

- 5 Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le perfluoropentane forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur mélange contient environ de 50 à 87 % en poids de perfluoropentane. Les compositions binaires contenant environ de 50 à 70 % en poids de perfluoropentane sont préférées. Les compositions binaires contenant environ de 50 à 60 % en poids sont
10 particulièrement préférées. Les compositions binaires contenant environ de 65 à 80 % en poids de perfluoropentane sont également préférées. Les compositions binaires contenant environ de 70 à 78 % en poids sont particulièrement préférées. Sous une pression de 100,1 \pm 0.2 kPa, la composition binaire constituée essentiellement d'environ 26 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et
15 d'environ 74 % en poids de perfluoropentane constitue un azéotrope vrai, dont le point d'ébullition est d'environ 24.4°C.

- Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le perfluorohexane forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur mélange contient environ de 20 à 60 % en poids de perfluorohexane. Les compositions binaires contenant environ de 25 à 45 % en poids de perfluorohexane sont préférées. Les compositions binaires contenant environ de 32 à 42 % en poids de perfluorohexane sont particulièrement préférées. Les compositions binaires contenant environ de 35 à 40 % en poids de perfluorohexane sont tout particulièrement préférées. Sous une pression de 101,2 \pm 0.5 kPa, la
20 composition binaire constituée essentiellement d'environ 64 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'environ 36 % en poids de perfluorohexane constitue un azéotrope vrai, dont le point d'ébullition est d'environ 36.4 °C. Cette composition est tout particulièrement préférée.

- L'invention concerne aussi des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, au moins un composé fluoré ininflammable et au moins un solvant organique non fluoré. A titre de composé fluoré ininflammable sont
30 préférés les composés fluorés ininflammables mentionnés plus haut.

- A titre de solvant organique non fluoré conviennent bien, par exemple, les hydrocarbures, les hydrocarbures chlorés, les alcools, les esters ou cétones ou les
35 éthers.

A titre de solvant organique non fluoré conviennent aussi les

- 4a-

hydrocarbures halogénés et les esters ou cétones aliphatiques, alicycliques ou aromatiques.

choisie en fonction de la polarité et l'inflammabilité souhaitées de la composition. Généralement cette teneur est d'au plus 20 % en poids. De préférence elle est d'au plus 10 % en poids. Lorsqu'un solvant organique non fluoré est présent, sa teneur est généralement d'au moins 1 % en poids. De préférence elle est d'au moins 2 % en poids. Des exemples particuliers des compositions selon l'invention comprennent du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et un solvant organique non fluoré dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope.

Les compositions selon l'invention contiennent éventuellement un agent tensioactif. Tout agent tensioactif bien connu en soi et compatible avec les compositions selon l'invention peut être utilisé. Avantageusement on met en œuvre l'agent tensioactif avec des compositions selon l'invention comprenant au moins un solvant organique non fluoré, telles que décrites plus haut. En effet ces compositions conviennent particulièrement bien pour atteindre une bonne solubilité de l'agent tensioactif tout en conservant de bonnes propriétés quant à l'ininflammabilité des compositions.

Quelques agents tensioactifs utilisables dans les compositions selon l'invention sont décrits, par exemple dans ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., 1987, vol. A8, p. 338-350. On peut mettre en œuvre des agents tensioactifs cationiques, anioniques, non-ioniques et amphotères. On peut utiliser par exemple des acides gras, des esters gras, des alkylbenzènesulfonates, des alcanesulfonates, des sulfonates d' α -oléfine, des esters d'acides gras α -sulfonés (SES), des sulfates d'alkyle, des sulfates d'éther alkyle, des composés quaternaires d'ammonium, des éthers d'alkyle de polyéthylèneglycol, des éthers phényle de polyéthylèneglycol, les alcanolamides d'acide gras, les éthers polyglycol d'alcool gras, des copolymères-bloc d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, des alkylbétaines, des alkylsulfobétaines, des sels de tétralkylammonium d'acides mono- ou dialkylphosphoriques ou les agents tensioactifs comprenant au moins un groupement imidazoline. On peut également mettre en œuvre des agents tensioactifs tels que décrits plus haut contenant au moins un substituant fluor. Plus spécifiquement on peut mettre en œuvre des agents tensioactifs comprenant au moins une chaîne alkyle polyfluorée ou un substituant aromatique polyfluoré.

- 8a-

Dans des compositions selon l'invention utilisables notamment comme agent de séchage, on met en œuvre, de préférence un agent tensioactif de type imidazoline. De façon particulièrement préférée, l'imidazoline répond à la formule :

REVENDICATIONS

1 - Compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et plus de 5 % en poids d'au moins un composé fluoré ininflammable qui ne présente pas de point d'éclair déterminé selon la norme ISO 1523 sélectionné parmi les hydrofluorocarbures comprenant au moins 5 atomes de carbone, les perfluorocarbures, les amines fluorées et les éthers fluorés.

2 - Compositions selon la revendication 1 comprenant en outre au moins un solvant organique non fluoré.

3 - Compositions selon la revendication 2 dans lesquelles le solvant organique non fluoré est sélectionné parmi les hydrocarbures, les hydrocarbures halogénés, les esters ou cétones aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, les alcools ou les éthers.

4 - Compositions selon la revendication 2 ou 3, dans lesquelles le solvant organique non fluoré est l'acétate d'éthyle, le 1,2-dichloréthylène, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou l'isobutanol.

5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et un solvant organique non fluoré dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope.

6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comprenant un agent tensioactif, de préférence de type imidazoline ou alkylbenzènesulfonate.

7 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lesquelles le composé fluoré ininflammable est le 2,3-dihydrodécafluoropentane (HFC-43-10mce), la perfluorotriéthylamine, le perfluorobutyl-méthyléther, le perfluoropentane ou le perfluorohexane.

8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et au moins un perfluorocarbure dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope.

- 9 - Composition selon la revendication 8 comprenant un mélange azéotropique ou pseudo-azéotropique, constitué essentiellement de 40 à 80 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 20 à 60 % en poids de perfluorohexane ou comprenant un mélange azéotropique ou pseudo-azéotropique constitué essentiellement de 13 à 50 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 50 à 87 % en poids de perfluoropentane
- 5

10 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans des applications solvant, agent de séchage, solvant de dégraissage, agent de fixation de toners, réfrigérant ou fluide caloporteur.

- 10 11 - Utilisation selon la revendication 10 comme produit de remplacement du CFC-11 (trichlorofluorométhane) ou comme produit de remplacement du CFC-113 (1,1,2-trichlorotrifluoroéthane).

REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 09.12.1999 03:45:59 PM

0 0-1	Réservé à l'office récepteur Demande internationale No.	PCT/EP 99 / 09798
0-2	Date du dépôt international	10 DEC 1999 (10. 12. 1999)
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	OFFICE EUROPEEN DES BREVETS DEMANDE INTERNATIONALE PCT
0-4 0-4-1	Formulaire - PCT/RO/101 Requête PCT Préparé avec la version:	PCT-EASY Version 2.84 (mis à jour 01.06.1999)
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Office européen des brevets (OEB) (RO/EP)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	S 99/06
I	Titre de l'invention	COMPOSITIONS COMPRENANT DU 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROBUTANE ET UTILISATION DE CES COMPOSITIONS
II II-1 II-2 II-4 II-5	Déposant Cette personne est : Déposant pour Nom Adresse:	Déposant seulement Tous les Etats désignés sauf US SOLVAY (Société Anonyme) Rue du Prince Albert, 33 B-1050 BRUXELLES Belgique
II-6 II-7 II-8 II-9	Nationalité (nom de l'Etat) Résidence (nom de l'Etat) No. de téléphone No de télécopieur:	BE BE 32-2-509.61.11 32-2-509.66.17
III-1 III-1-1 III-1-2 III-1-4 III-1-5	Déposant et/ou inventeur Cette personne est : Déposant pour Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom) Adresse:	Déposant et inventeur US seulement DOURNEL, Pierre Rue des Chevaliers, 6 B-1050 BRUXELLES Belgique
III-1-6 III-1-7	Nationalité (nom de l'Etat) Résidence (nom de l'Etat)	FR BE

REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 09.12.1999 03:45:59 PM

III-2	Déposant et/ou inventeur	Déposant et inventeur
III-2-1	Cette personne est :	US seulement
III-2-2	Déposant pour	BARTHELEMY, Pierre
III-2-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	Rue Fond du Village, 23A
III-2-5	Adresse:	B-1315 PIETREBAIS
		Belgique
III-2-6	Nationalité (nom de l'Etat)	BE
III-2-7	Résidence (nom de l'Etat)	BE
IV-1	Mandataire ; Représentant commun ou adresse pour la correspondance. La personne nommée ci-dessous est/ a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	mandataire
IV-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	JACQUES, Philippe
IV-1-2	Adresse:	Département de la Propriété Industrielle Rue de Ransbeek, 310 B-1120 BRUXELLES Belgique
IV-1-3	No. de téléphone	32-2-264.21.11
IV-1-4	No de télécopieur.	32-2-264.29.55
IV-2	Mandataire(s) supplémentaire(s)	Mandataires supplémentaires ayant la même adresse que le mandataire nommé en premier
IV-2-1	Nom(s)	ANTHOINE, Paul; DECAMPS, Alain; DUFRASNE, Eugène; EISCHEN, Roland; VANDE GUCHT, Anne; SOLVAY (Société Anonyme)
V	Désignation d'Etats	TZ
V-1	Brevet régional (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AP: GH GM KE LS MW SD SL SZ/UG ZW et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet eurasiatique et du PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG et tout autre Etat qui est un Etat membre de l'OAPI et un Etat contractant du PCT

R0/EP

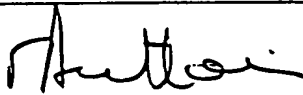
REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 09.12.1999 03:45:59 PM

V-2	Brevet national (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH&LI CN CR CU CZ DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW
V-3	Brevet national (Etats devenus parties au PCT après la diffusion de la présente version du logiciel EASY)	MA
V-5	Déclaration concernant les désignations de précaution Outre les désignations faites sous les rubriques V-1, V-2 et V-3, le déposant fait aussi, conformément à la règle 4.9.b), toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation(s) indiquée(s) dans la rubrique V-6 ci-dessous. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité sera considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai.	
V-6	Exclusion(s) des désignations de précaution	NEANT
VI-1	Revendication de priorité d'une demande internationale antérieure	
VI-1-1	Date du dépôt	12 décembre 1998 (12.12.1998)
VI-1-2	Numéro	PCT/EP98/08160
VI-1-3	Office récepteur PCT	EP
VI-2	Revendication de priorité d'une demande régionale antérieure	
VI-2-1	Date du dépôt	12 mars 1999 (12.03.1999)
VI-2-2	Numéro	99200762.5
VI-2-3	Office régional	EP
VI-3	Requête pour le document de priorité L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures mentionnées ci-dessus sous la/les rubriques:	VI-1, VI-2
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)
VII-2	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche	
VII-2-1	Date	04 août 1999 (04.08.1999)
VII-2-2	Numéro	EP99200762
VII-2-3	Pays (ou office régional)	EP

REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 09.12.1999 03:45:59 PM

VIII	Bordereau	Nombre de feuilles	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
VIII-1	Requête	4	-
VIII-2	Description	17	-
VIII-3	Revendications	2	-
VIII-4	Abrégé	1	s_9906.txt
VIII-5	Dessins	0	-
VIII-7	TOTAL	24	
VIII-8	Eléments joints	Document(s) papier joint(s)	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
	Feuille de calcul des taxes	✓	-
VIII-10	Copie du pouvoir général	référence n° 39542	-
VIII-16	Disquette PCT-EASY	-	disquette
VIII-18	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé		
VIII-19	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
IX-1	Signature du déposant ou du mandataire		
IX-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	ANTHOINE, Paul	

RESERVE A L'OFFICE RECEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	10 DEC 1999 (10. 12 1999)
10-2	Dessins:	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale:	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

RESERVE AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--